

10/509155

PCT/JP03/03860

Rec'd T/PTO 28 SEP 2004

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03 #2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-094113

[ST.10/C]:

[JP2002-094113]

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

REC'D 23 MAY 2003

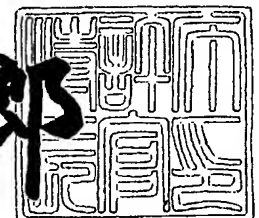
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033395

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04033

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 39/20
B01J 35/10
F01N 3/02
C04B 35/00

【発明の名称】 コーディエライト質多孔体の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 森本 健司

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 井上 勝弘

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーディエライト質多孔体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al 源、 Si 源、及び Mg 源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であって、

前記 Al 源、及び前記 Si 源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするコーディエライト質多孔体の製造方法。

【請求項 2】 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれる前記 Si 源と前記 Al 源の合計の含有率が、前記 Si 源を SiO_2 に、前記 Al 源を Al_2O_3 に換算して 90 質量%以上である請求項 1 に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

【請求項 3】 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、前記ナトリウム化合物を Na_2O に、前記カリウム化合物を K_2O に換算して 2 質量%以下である請求項 1 又は 2 に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

【請求項 4】 前記無機マイクロバルーンの融点が $1400^{\circ}C$ 以上である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

【請求項 5】 前記 Mg 源の一部又は全部としてタルクを用いる請求項 1～4 のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有するコーディエライト質多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディーゼル機関から排出されるパーティキュレートを捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) が注目を浴びており、低圧

力損失で高い捕集効率が得られるDPFが要請されている。DPFとしては、従来からコーディエライト製のハニカム構造体を用いられており、上記のような低圧力損失で高い捕集効率を得るべく、従来から、ハニカム構造体の気孔率、細孔分布等の改良が行われてきた。

【0003】 特開平9-77573号公報には、気孔率及び平均細孔径を大きくするとともに、隔壁表面における細孔分布を規定したハニカム構造体が記載され、特開平11-333293号公報には、隔壁厚さを所定以下に薄くするとともに気孔率を大きくしたハニカム構造体が記載されている。

【0004】 また、特公平7-38930号公報には、コーディエライト化原料のうちタルク成分とシリカ成分の両粒子として所定以上に粗粒のものを使用することにより、高气孔率のハニカム構造体を製造することが記載され、特許第2726616号公報には、気孔率を大きくするとともに、細孔分布及び表面粗さを規定したハニカム構造体が記載されている。なお、これらの従来技術においては、気孔率を上げるためにコーディエライト化原料を粗大粒子としたり、造孔剤としてグラファイトや木粉、発泡剤等を添加することが行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、コーディエライト化原料を粗大粒子とした場合には、コーディエライト化反応が十分に進行せず低熱膨張を達成することが困難であった。また、造孔剤としてグラファイトを使用する場合には、グラファイトを添加した成形体の誘電率が低下し、その添加量が多くなると誘電乾燥やマイクロ波乾燥で均一な乾燥をすることが難しくなり、更に焼成工程において800～1000℃の焼成時間を長くすることから、グラファイトの急激な燃焼を抑制する必要がある等の問題があった。

【0006】 また、スターチ類、木粉を造孔剤として使用する場合には、混練工程において坯土を所定の硬度にするために多量の水の添加が必要になり、乾燥工程の効率が悪くなる等の問題があった。更に、焼成工程においても、スターチ類及び木粉は200～400℃の間で急激な燃焼を起こして発熱するため、これに起因する焼成クラックの発生を防止することが困難であった。このように、従来技術においては、気孔率を所定以上に大きくすることは極めて困難であった。

【0007】 また、より高気孔率、例えば60%以上の気孔率とするためには、造孔剤も多量に添加する必要がある。このような有機化合物系の造孔剤を多量に添加すると、脱脂（仮焼）段階で発生する有機揮発物質、二酸化炭素等のガスの量も多量になるとともに、燃焼熱も大きくなるため、得られる仮焼（脱脂）体や焼成体には、ひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分、即ちフィルタ機能を発揮せず、流体の漏れを生ずる不良箇所が形成される場合がある。

【0008】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低い、高気孔率のコーディエライト質多孔体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であって、前記Al源、及び前記Si源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするコーディエライト質多孔体の製造方法が提供される。

【0010】 本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上であることが好ましく、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算して2質量%以下であることが好ましい。

【0011】 また、本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が1400℃以上であることが好ましく、Mg源の一部又は全部としてタルクを用いることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲

で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0013】 本発明は、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であり、Al源、及びSi源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0014】 本発明で、Al源及びSi源の一部又は全部として用いる無機マイクロバルーンは、造孔剤としての作用を示すものである。この無機マイクロバルーンは、従来使用されていた有機化合物系の造孔剤に比して低比重であるとともに適度な強度を有するため、混合・混練時につぶれ難く、取り扱いが容易である。また、この無機マイクロバルーンは、焼成前において成形体の構造を適度に保持する骨材としての役割を発揮するために、焼成の際の成形体の収縮を抑えることができる。更に、この無機マイクロバルーンは、焼成することによりコーディエライト化原料に含まれるMg源等と反応してコーディエライトを形成する。即ち、この無機マイクロバルーンの気泡が多孔質構造を形成することとなるために、優れた造孔効果を発揮して、高気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することができる。

【0015】 なお、本発明で用いる無機マイクロバルーンは、本焼成してもガス成分を発生することがないために、得られるコーディエライト質多孔体にひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分が生じ難いといった効果を示す。

【0016】 本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以上であることが特に好ましい。Si源とAl源の合計の含有率が90質量%未満であると、ガラス相が生成され、より低い温度で軟化し易くなるために好ましくない。なお、前記含有率の上限値について特に限定はなく、理論的には高含有率であるほど好ましい。

【0017】 本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マ

マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算して2質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物は、同じくこれに含まれるSi源とAl源(SiO_2 と Al_2O_3)からみれば、いわゆる不純物であるため、これらを多く含む無機マイクロバルーンはその融点が高い。即ち、不純物として含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の含有率が、各々を Na_2O と K_2O に換算した場合、これらの合計の含有率が2質量%超である無機マイクロバルーン（例えば、シラスバルーン等）を用いると、1420℃前後で焼成を行った場合に、速やかに熔融し易いために得られる多孔体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。なお、前記含有率の下限値について特に限定はなく、理論的には低含有率であるほど好ましい。

【0018】 本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が1400℃以上であることが好ましく、1450℃以上であることが更に好ましく、1500℃以上であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンの融点が1400℃未満であると、例えば1420℃前後で焼成を行った場合に、速やかに熔融し易いために得られる多孔体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。なお、本発明においては前記融点の上限値については特に限定されないが、骨材として有効に機能すること、及び高気孔率の多孔体とすること等の観点からは1700℃以下であればよい。本発明において好適に用いられる、上述してきた種々の条件を満足する無機マイクロバルーンの具体例としては、火力発電所等において廃棄物として発生するフライアッシュバルーン（石炭灰）等を挙げることができる。なお、フライアッシュバルーンは、廃棄物を有効利用することができる点においても好ましいものである。

【0019】 本発明においては、無機マイクロバルーンの平均粒径が100 μm 以下であることが、隔壁の厚さが300 μm 以下のハニカムを押出すことができるために好ましい。この平均粒径は、レーザー散乱式の粒度分布測定により測定される値である。また、無機マイクロバルーンを中実球と仮定して算出される

圧縮強度が1MPa以上であることが、混練時につぶれが生じ難くなるために好ましい。この圧縮強度は、微小圧縮試験機を用いて測定される値である。更に、無機マイクロバルーンのタップ充填密度が 0.4 g/cm^3 以下であること、及び、殻の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、殻の厚さは、その破面又は研磨面を顕微鏡観察して測定される値である。これらの条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、E-SPHERES SL-75 (ENVIROSPHERES社製)等を挙げることができるが、本発明はこのような具体例に限定されるものではない。

【0020】 本発明においては、コーディエライト化原料に含まれるMg源の一部又は全部としてタルクを用いることが好ましい。Mg源の一部又は全部としてタルク、特に、その結晶形態が板状であるタルクを用いることにより成形体中でタルクが配向し、その結果、焼成後のコーディエライトに結晶c軸の押出し方向への配向を付与することができ、ハニカム押出し方向の熱膨張率を低減することができるために好ましい。なお、使用するタルクには、無機マイクロバルーンの融点に実質的な影響を与えない範囲内で、微量の Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等の不純物を含有していてもよい。また、タルクを用いることによる前記効果を損なわない限りにおいて、Mg源としてタルク以外の化合物、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 等を用いてもよい。

【0021】 本発明においては、コーディエライト化原料中の所定の成分源として、特定の無機マイクロバルーンを用いること等以外について特に制限はない。以下、本発明のコーディエライト質多孔体の製造方法の詳細について、製造工程の一例を挙げて説明する。

【0022】 まず、上述した SiO_2 と Al_2O_3 を所定の割合で含有する無機マイクロバルーンを含むコーディエライト化原料100質量部に対して、分散剤0.5～2質量部、水10～40質量部、及び必要に応じてバインダー3～5質量部を投入後、混練し、可塑性の坯土を得る。ここで、無機マイクロバルーンはAl源及びSi源として用られるが、これ以外の材料を、Al源及び／又はSi源として添加してもよい。

【0023】 無機マイクロバルーン以外に用いるAl源としては、不純物が少

ないという点で酸化アルミニウム (Al_2O_3) 若しくは水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) のいずれか又はこれらの両方を含有するもの等を挙げることができる。また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。なお、これらのバインダー及び分散剤は、目的に応じて一種単独又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0024】 次いで、得られた可塑性の坯土を適当な成形方法により、所望の形状、例えばハニカム形状等に成形する。この成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

【0025】 次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

【0026】 最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、 $1410 \sim 1440^\circ C$ の温度で、 $3 \sim 7$ 時間焼成することが好ましい。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。以上の製造工程を経ることにより、コーディエライト質多孔体を得ることができる。

【0027】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】

(実施例1～4、比較例1～3)

SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率、 Na_2O と K_2O の合計の含有率、及び融点が、各々表1に示す値の各無機マイクロバルーンと、タルクと、 Al_2O_3 とを、焼成することによってコーディエライト組成となる量比で調合してコーディエ

ライト化原料とし、この 100 質量部に対して、メチルセルロース、及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを各々 2 質量部、界面活性剤として脂肪酸石鹼を 0.5 質量部、水を適当量添加して坏土を得た。この坏土を混練、ハニカム構造となるように押出し成形し、誘電乾燥及び熱風乾燥で水分を除去した。その後、最高温度 1420℃で、最高温度保持時間 8 時間の条件で焼成してハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（実施例 1～4）。

【0029】 なお、表 1 において「 SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、凝集重量吸光光度併用法、及び EDTA 滴定法により測定される値のことであって、「Si 源を SiO_2 に、Al 源を Al_2O_3 に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれる Si 源と Al 源の合計の含有率」に対応する値である。また、「 Na_2O と K_2O の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、原子吸光光度法により測定される値のことであって、「ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率」に対応する値である。

【0030】

（実施例 5）

Al_2O_3 に代えて、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用いること以外は、実施例 4 の場合と同様の方法により、ハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（実施例 5）。

【0031】

（比較例 4）

無機マイクロバルーンに代えて、カオリンを用いること以外は、実施例 1 の場合と同様の方法により、ハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（比較例 4）。

【0032】

（物性値評価）

得られた各コーディエライト質多孔体について、以下に示す物性値を測定した。結果を表 1 に示す。

【0033】

【気孔率】：アルキメデス法にて測定した。

【0034】

【平均細孔径】：水銀ポロシメーターにて測定した。

【0035】

【熱膨張係数】：石英を標準試料として、示差式測定法により測定した。

【0036】

【パーミアビリティー】：各ハニカムセラミックス構造体から隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなるように加工したものを試料とし、この試料をφ20mmのサンプルホルダーでガス漏れのないよう上下から挟み込んだ後、試料の下流側が1 atmとなるように試料に特定のガス圧をかけてガスを透過させた。この際、試料を通過したガスについて、下記式(1)に基づいてパーミアビリティーを求めた。なお、下記式(1)中、Cは、パーミアビリティー(μm^2)、Fは、試料下流側で測定した透過ガス流量(cm^3/s)、Tは、試料厚み(cm)、Vは、ガス粘性(dynes/cm^2)、Dは、試料直径(cm)、Pは、ガス圧力(P S I)をそれぞれ示す。また、式中に示す数値は、13.839(P S I) = 1(atm)であり、68947.6(dynes/cm^2) = 1(P S I)である。

【0037】

【数1】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) 68947.6 / 13.839} \times 10^8 \quad \dots (1)$$

【0038】

【表 1】

	無機マイクロバブルーン		気孔率 (%)	平均細孔径 (μm)	熱膨張係数*2 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	パーミアビリティ (μm^2)
	SiO ₂ とAl ₂ O ₃ の合計の 含有率 (質量%)	Na ₂ OとK ₂ Oの合計の 含有率 (質量%)				
実施例 1	90	1	52	15	1	2
実施例 2	95	2	53	14	0.9	3
実施例 3	90	3	50	15	1	2
実施例 4	98	0.5	66	32	0.8	10
実施例 5	98	0.5	67	21	0.3	5
比較例 1	89	1	—*1	—*1	—*1	—*1
比較例 2	95	2.5	—*1	—*1	—*1	—*1
比較例 3	90	2.5	—*1	—*1	—*1	—*1
比較例 4	—	—	40	8	0.3	0.1

*1 データ無し (焼成時に溶融)

*2 ハニカム押出し方向の熱膨張係数

【0039】 表 1 に示す結果から明らかなように、コーディエライト化原料に

含まれる Al 源及び Si 源の一部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例 1～4）には、これを用いない場合（比較例 4）に比して高気孔率（50%以上）のコーディエライト質多孔体を製造可能であることが判明した。また、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率が 90 質量%未満である、及び／又は、 Na_2O と K_2O の合計の含有率が 2 質量%超である無機マイクロバルーンを用いた場合には、焼成時にこの無機マイクロバルーンが溶融してしまうことが判明した（比較例 1～3）。

【0040】 なお、無機マイクロバルーン以外の Al 源としては、 Al_2O_3 （実施例 4）、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （実施例 5）のいずれも用いることが可能であることが判明した。

【0041】 また、パーミアビリティーに関して、いずれの実施例により作製したコーディエライト質多孔体についても、比較例 4 で作製したコーディエライト質多孔体のパーミアビリティーに比してその値が大きいことが判明した。従って、本実施例で作製したハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として使用した場合に、低圧力損失・高捕集効率を達成することが期待される。

【0042】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のコーディエライト質多孔体の製造方法は、コーディエライト化原料に含まれる Al 源及び Si 源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いるため、得られるコーディエライト多孔体に流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低いといった利点を有し、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有する高気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低い、高気孔率のコーディエライト質多孔体の製造方法を提供する。

【解決手段】 Al 源、 Si 源、及び Mg 源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法である。 Al 源、及び Si 源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名 日本碍子株式会社